

Rank(R)
R 1 OF 1

Database
WPIL

Mode
Page

XRAM Acc No: C88-070381

XRPX Acc No: N88-120416

Precoated steel plate with good workability and corrosion resistance - has layer of amino and/or mercaptosilane coupling agent and primer layer of modified epoxy! resin and melamine etc.; POLYURETHANE ISOCYANATE UREA BLOCK POLYPHENOL

Index Terms: PRECOAT STEEL PLATE WORK CORROSION RESISTANCE; LAYER AMINO MERCAPTO SILANE COUPLE AGENT PRIME LAYER MODIFIED POLYEPOXIDE RESIN MELAMINE

Patent Assignee: (KAWI) KAWASAKI STEEL KK

Number of Patents: 001

Patent Family:

CC Number	Kind	Date	Week
JP 63097266	A	880427	8823 (Basic)

Priority Data (CC No Date): JP 86241106 (861009)

Abstract (Basic): JP 63097266

Precoated steel plate comprises a layer comprising amino and/or mercapto silane coupling agent provided on chemically treated surface of steel and primer layer containing (A) 100 pts.wt. of urethane modified epoxy resin obtained by reacting cpd. having urethane bond and terminal isocyanate group, which is obtd. from cpd. with epoxy group and hydroxyl gp. and diisocyanate cpd., with high molecular epoxy resin with hydroxyl gp. so that equivalent ratio of NCO/OH is 0.1-0.5 and (B) 5-50 pts.wt. of at least melamine, urea, block isocyanate or phenol resin.

Chemical treatment is carried out by using $Zn_3(PO_4)_2$, H_3PO_4 or chromate etc.. Coupling agent is coated so that amts. of silane coupling agent coated are 0.01-1.0 square metre.

Silane coupling agent used is pref. gamma-(2-aminoethyl)amino -propylmethyldimethoxysilane, gamma-(2-aminoethyl)aminopropyl -trimethoxysilane etc.. Diisocyanate cpds. used are triene diisocyanate, diphenylmethane diisocyanate, hexamethylene diisocyanate and triphenylmethane diisocyanate etc.. Cpds. with epoxy and hydroxyl gps. has 1-3 epoxy gps. and 1-2 hydroxy gps. and molecular weights of 50-10000, e.g. glycidol.

USE - Mfr. of domestic electrical prods.. @(6pp Dwg.No.0/0)@

File Segment: CPI

Derwent Class: A32; M13; P42;

Int Pat Class: B05D-007/14

Manual Codes (CPI/A-N): A08-D04; A08-M01D; A10-E24; A11-C04; A12-E01; M13-H05

Plasdoc Key Serials: 0020 0034 0035 0205 0206 0222 0224 0231 1276 1277 1282 1300 3185 1301 1311 1339 1601 1731 1737 1760 1762 1766 1772 1865 2014 2020 2022 2197 2198 2207 2297 2299 3217 2303 2307 2585 3252 2728 2737 3293

Polymer Fragment Codes (AM):

101 014 04- 139 140 150 153 157 163 169 176 185 186 189 197 199 207 209 210 212 226 229 231 250 26& 273 303 31- 311 333 335 336 341 35- 359 40- 44& 47& 473 477 50& 51& 52& 54& 546 575 583 589 597 600 623 627 656

(C)1997 DERWENT INFO LTD ALL RTS. RESERV.



684 720 721 724

Chemical Fragment Codes (M0):

99

Derwent Registry Numbers: 5012-U; 5015-U

(C)1997 DERWENT INFO LTD ALL RTS. RESERV.



⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-97266

⑪ Int.Cl.⁴

B 05 D

7/14

7/24

識別記号

3 0 2

庁内整理番号

J-8720-4F

U-8720-4F

⑬ 公開 昭和63年(1988)4月27日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 加工性、加工部耐食性に優れたプレコート鋼板

⑮ 特 願 昭61-241106

⑯ 出 願 昭61(1986)10月9日

⑰ 発 明 者 大 岸 英 夫 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

⑰ 発 明 者 小 林 繁 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

⑰ 発 明 者 市 田 敏 郎 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

⑱ 出 願 人 川崎製鉄株式会社 兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

⑲ 代 理 人 弁理士 渡辺 望 稔 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

加工性、加工部耐食性に優れた
プレコート鋼板

2. 特許請求の範囲

(1) 化成処理層の上に、アミノ系および/またはメルカプト系シランカップリング剤よりなる層を有し、その上に

(A) エポキシ基とヒドロキシル基を有する化合物とツイソシアネート化合物とから得られる末端にイソシアネート基を有するウレタン結合含有化合物とヒドロキシル基を有する高分子量エポキシ樹脂とを、NCO/OH当量比=0.1~0.5で反応せしめたウレタン変性エポキシ樹脂に、

(B) メラミン系樹脂、尿素系樹脂、ブロックイソシアネート樹脂、フェノール系樹脂のうち1種または2種以上を、(A)100重量部に対し

(B)5~50重量部含有してなるプライマー層を有することを特徴とする加工性、加工部耐食性に優れたプレコート鋼板。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、前処理として特定のカップリング剤を塗布後、特定のプライマーを塗布することにより、加工性および加工部耐食性を向上させたプレコート鋼板に関するものである。

<従来技術とその問題点>

近年、家電用鋼板は需要家での塗装工程の省略による塗装コストの低減および公害対策の一環として現行のポストコート鋼板から鋼板供給側であらかじめ連続コイル塗装を行ったいわゆるプレコート鋼板の使用へ移行しつつある。

しかし鋼板加工前に塗装されるプレコート用塗料は、鋼板加工後に塗装されるポストコート用塗料にくらべ、ベンダー加工や、絞り加工後に塗膜に亀裂が入ることによる外観不良や耐食性劣化の問題を起こさないよう高度の耐食性、加工性のバランスが要求される。特に最近では加工部の耐食性に対する要求が厳しくなっている。

加工部耐食性はプライマー層とトップ層の総合

塗膜での加工性、およびプライマーの密着性に大きく影響される。すなわち結合塗膜での加工性が良好であり、また、プライマーの密着性が良ければ、加工部耐食性は良くなるのであるが、加工性に大きく影響するトップ層は表面硬度、汚染性の問題からある程度の加工性しかもたないものに限られているのが現状である。従って加工部耐食性の改善には、プライマーが高加工性、高密着性でなければならない。

このような要求に対しプライマーとして高加工性であるが密着性に難があるポリエステルを、密着性が良好なエポキシ樹脂で変性したり（特開昭60-141768号）、密着性は良好であるが加工性に難があるエポキシ樹脂を重合脂肪酸による変性（新エポキシ樹脂 垣内 弘編著）、ウレタンによる変性（特開昭60-94466号）することなどが行われている。

また、硬化剤としてたとえば加工性良好なブロックイソシアネートを使用したり、あるいは配合割合を変えることによる架橋密度のコントロー

ルなども一般に行われているが、プレコート鋼板に要求される加工性、加工部耐食性の性能を同時に満足させるには至っていない。

それゆえ、現行のプレコート鋼板では、加工部耐食性のある程度犠牲にした高加工性鋼板として使用したり、あるいは加工部耐食性を重視して温間加工鋼板として使用したりしている。しかし温間加工用鋼板として用いても加工部耐食性については十分であるとは言えない。

<発明の目的>

本発明は上述した点に鑑みてなされたもので、高加工性で、かつ加工部耐食性に優れたプレコート鋼板を提供することを目的とする。

<発明が解決しようとする問題点>

本発明者らは上記の如く加工性、加工部耐食性に優れたプレコート鋼板を製造する際に、プライマー用樹脂および硬化剤による改良のみでは、おのずと限界があるため、前処理としてカップリング剤を塗布し、その上にカップリング剤と反応可能な特定のプライマー層を塗布することにより本

3

発明に至った。

すなわち、本発明は、化成処理層の上に、アミノ系および／またはメルカプト系シランカップリング剤よりなる層を有し、その上に（A）エポキシ基とヒドロキシル基を有する化合物とイソシアネート化合物とから得られる末端にイソシアネート基を有するウレタン結合含有化合物とヒドロキシル基を有する高分子量エポキシ樹脂とを、 NCO/OH 当量比＝0.1～0.5で反応せしめたウレタン変性エポキシ樹脂に、（B）メラミン系樹脂、尿素系樹脂、ブロックイソシアネート樹脂、フェノール系樹脂のうち1種または2種以上を、（A）100重量部に対し（B）5～50重量部含有してなるプライマー層を有することを特徴とする加工性、加工部耐食性に優れたプレコート鋼板。

<発明の構成>

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明において使用する鋼板は冷延鋼板および溶融亜鉛めっき鋼板、電気亜鉛めっき鋼板、合金

4

化溶融めっき鋼板、亜鉛ニッケル合金めっき鋼板などの亜鉛系めっき鋼板がある。

また化成処理はリン酸塩処理、および反応型クロメートや塗布型クロメート等による一般的なクロメート処理でかまわない。

本発明に使用されるシランカップリング剤はアミノ系としてはγ-(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン等であり、メルカプト系ではγ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等を代表的に上げることができる。これらのカップリング剤は単独または複合して用いることができ、加水分解して生成したシラノール基(-Si-OH)が化成処理層と反応し、一方カップリング剤中のアミノ基(-NH₂、-NH-)やメルカプト基(-SH)が樹脂と反応し、その結果鋼板と樹脂の界面の結合が強化される。

これらのカップリング剤は、塗布量は0.01～

1.0g/m² 程度であり、通常濃度10%以下の水溶液で使用される。微量の界面活性剤、安定剤、増粘剤等を含んでもよいし、溶媒として用いるものは必ずしも水にかきらず、アルコール、エステル、ケトン等であっても良い。

本発明に用いられる特定のプライマーとは、

(A) エポキシ基とヒドロキシル基を有する化合物とジイソシアネート化合物とから、得られる末端にイソシアネート基を含有するウレタン含有化合物に、ヒドロキシル基を含有する高分子量エポキシ樹脂をNCO/OH当量比が0.1～0.5で反応せしめたウレタン変性、エポキシ樹脂と、

(B) 架橋剤として、メラミン系樹脂、尿素系樹脂、ブロックイソシアネート、フェノール系樹脂を単独あるいは、2種以上を前記樹脂(A)100重量部に対し、(B)50～500重量部含有してなるプライマーである。

本発明におけるエポキシ基とヒドロキシル基を有する化合物としては、分子内にエポキシ基を1

～3個とヒドロキシル基を1～2個有する化合物であり、好ましくは、分子量は50～1000の化合物である。例えば、グリシドール、グリセリンジグリシルエーテルの如き多価アルコールのグリシルエーテル類およびヒドロキシル基を含む市販のエポキシ樹脂が挙げられる。

末端にイソシアネート基を含有するウレタン結合含有化合物(ウレタンプレポリマー)の製造に用いられるジイソシアネート化合物とは分子中にイソシアネート基を2個有する化合物であり、通常のポリウレタン樹脂の製造に用いられるものが使用でき、例えば、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリフェニルメタンジイソシアネート等が挙げられる。

本発明に用いられるウレタン結合含有化合物はエポキシ基とヒドロキシル基を有する化合物とジイソシアネート化合物を反応させることにより得られるものでこの時NCO/OH当量比は2.0より大きければ良いが好ましくは2.0～2.5の範囲であ

7

る。

本発明においてウレタン結合含有化合物と反応させるヒドロキシル基を含有する高分子量エポキシ樹脂としては、加工性を考慮した場合数平均分子量が3000以上が望ましい。

さらにウレタン結合含有化合物と、ヒドロキシル基を含有する高分子量エポキシ樹脂との反応は、NCO/OH当量比=0.1～0.5が本発明にかなうものである。すなわち、NCO/OH当量比=0.1未満では、生成したウレタン変性エポキシ樹脂中のエポキシ基の濃度が低くなるため、カップリング剤との反応が不十分となり、十分な密着性が得られない。

また、NCO/OH当量比=0.5超では、生成したウレタン変性エポキシ樹脂中のヒドロキシル基含有量が少なくなるため、架橋剤との反応率が低下し、やはり加工性が悪くなる。

ここで用いられるヒドロキシル基を含有する高分子量エポキシ樹脂としては、たとえば一般に市販されている油化シェル(株)製 商品名 エピ

8

コート1009、同1010、大日本インキ化学(株)製 商品名 エピクロン H-360、同371、同EXA-192等が挙げられる。

また、上記イソシアネート基とヒドロキシル基の反応においては必要に応じてウレタン合成のための公知の触媒例えば第三級アミン、有機金属化合物等を添加することができる。

本発明に用いられる架橋剤としては、尿素系樹脂、メラミン系樹脂、フェノール系樹脂、ブロックイソシアネート樹脂のうち1種または2種以上が用いられる。配合比は前記ウレタン変性エポキシ樹脂100重量部に対し5～500重量部の配合物が、本発明の目的にかなうものであるが、更に望ましくは10～400重量部の間が良好である。すなわちこの範囲より、架橋剤が多い場合は塗膜の架橋密度が過剰となり、また、少ない場合は架橋密度が不足し、いずれも十分な加工性が得られない。

また、本発明によるプライマーには、必要に応じて、クロム酸塩、塩基性鉛化合物、リン酸亜鉛

などの亜鉛化合物等の通常換付塗料に使用される防錆顔料の他にチタン白、カオリンクレーなど着色や増量のための顔料が使用される。さらに必要に応じて増粘剤、沈降防止剤、色分け防止剤、微細分散剤、消泡剤、硬化促進剤などの公知慣用の各種添加剤を適宜添加することができる。

本発明は、上述のプライマー層の上にさらに上塗り塗装することによって完成に至るが、上塗り塗料としては、特に限定されないが、通常使用されるポリエステル塗料、アクリル塗料、フッ素樹脂塗料、ウレタン樹脂塗料、シリコン樹脂塗料、塩化ゴム塗料などが挙げられる。

本発明は、プライマー中のウレタン変性エポキシ樹脂の高分子量およびウレタン結合により加工性を維持し、エポキシ基とカップリング剤の化学結合により加工部耐食性を得るものである。

<実施例>

以下本発明を実施例により更に詳細に説明する。

(実施例1)

11

ルで混練し、プライマー用塗料とした。

カップリング剤溶液としては、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン〔トーレ シリコン(株)製 SH6020〕を重量95部で希釈し、5%水溶液とした。

リン酸処理鋼板をカップリング剤溶液に5分間浸漬後、120℃で10分乾燥し、上記プライマーをバーコーターにて膜厚5 μ mで塗布し板温200 \pm 10℃で30秒焼付けた。上塗りは、プレコート用ポリエステル塗料をバーコーターにて膜厚20 μ mで塗布し、220 \pm 10℃で30秒焼付けた。第一表には、このプリコート鋼板の性能結果を示す。

(実施例2)

トリレンジイソシアネートとしてジフェニルメタンビスイソシアネート〔日本ポリウレタン工業(株)製 商品名 ミリオネート MT〕250gに変更した以外は実施例1の条件と全く同じである。

(実施例3)

グリセリンジグリシジルエーテルをグリンドー

トリレンジイソシアネート〔日本ポリウレタン工業(株)製 商品名 コロネートT〕174gにグリセリンジグリシジルエーテル〔共栄社油脂化学工業(株)製 商品名 エポライト80MF〕204g(NCO/OH 当量比=2.0)を80℃で窒素気流下1時間で徐々に添加した。さらにジブチル錫ジラウレート 0.1gを添加し、80℃で3時間反応せしめた。

これに高分子量エポキシ樹脂としてエビコート1010〔油化シェル(株)製 ヒドロキシル当量=約305〕763gを加え(NCO/OH当量比=0.4)、窒素気流下80℃において、イソシアネート基がなくなるまで約5時間反応した。反応の終点は赤外分光光度計によりイソシアネート基の吸収(2270 cm^{-1})が消滅する点とした。

得られたウレタン変性エポキシ樹脂100gにシンナー260gを加え、溶解後、さらに、メラミン樹脂〔三井東圧化学(株)製 商品名 サイメル303〕30g、酸化チタン 65g、ストロンチウムクロメート 65gを添加し、ボールミ

12

ル 74gに変更した以外は、実施例1の条件と全く同じである。

(実施例4)

グリセリンジグリシジルエーテルをエビコート1001〔油化シェル(株)製〕450gまた、エビコート1010をエビコート1009〔油化シェル(株)製 ヒドロキシル当量約313〕783gに変更した以外は、実施例1の条件と全く同じである。

(比較例1)

カップリング剤を使用しなかったこと以外は、実施例1の条件と全く同じである。

(比較例2)

エビコート1010の添加量を6100g(NCO/OH当量比=0.05)に変更した以外は、実施例1の条件と全く同じである。

(比較例-3) エビコート1010の添加量を381g(NCO/OH当量比=0.8)に変更した以外は、実施例1の条件と全く同じである。

(比較例4)

プライマー用塗料の樹脂系をエピコート
1010 100重量部に対しメラミン樹脂が
30重量部配合した組成物に変更した以外は、実
施例1の条件と全く同じである。

(比較例5)

メラミン樹脂の配合量を2gに変更した以外は
実施例1の条件と全く同じである。

(比較例6)

メラミン樹脂の配合量を70gに変更した以外
は実施例1の条件と全く同じである。

別に比較として、現在広く用いられているポリ
エステル系、エポキシ変性ポリエステル系、エポ
キシ系樹脂をそれぞれ実施例1と同様のリン酸鉄
処理鋼板にバーコーターにて膜厚5 μ mで塗布し、
熱硬化させたものを用いて、同様の性能評価を
行った。

結果を第1表に示した。

15

第 1 表 (その1)

			実 施 例 1	実 施 例 2	実 施 例 3	実 施 例 4	比 較 例 1
ブ ラ イ マ ー 用 樹 脂 組 成	(A)	エポキシ基 ヒドロキシ基 含有化合物	グリセリン・ ジグリシジル・ エーテル	グリセリン・ ジグリシジル・ エーテル	グリシドール	エビコート 1001	グリセリン・ ジグリシジル・ エーテル
		ジイソシア ネート	トリレンジイソ シアネート	ジフェニルメタ ンジイソシアネ ート	トリレンジイソ シアネート	トリレンジイソ シアネート	トリレンジイソ シアネート
		NCO/OH 当量比 注1)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
		高分子量エポキシ 樹脂数平均 分子量	エビコート1010 5500	エビコート1010 5500	エビコート1010 5500	エビコート1009 3750	エビコート1009 3750
		NCO/OH 当量比 注2)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	(B)	架橋剤	メラミン樹脂 (サイメル 303)	メラミン樹脂 (サイメル 303)	メラミン樹脂 (サイメル 303)	メラミン樹脂 (サイメル 303)	メラミン樹脂 (サイメル 303)
		配合量(樹脂 (A) 100 部に対 し)	30	30	30	30	30
	カップリング 剤 名			トーレ シリコ ンSH-6020	トーレ シリコ ンSH-6020	トーレ シリコ ンSH-6020	トーレ シリコ ンSH-6020
性 能 評 価	加工性 注3)		◎	◎	◎	◎	◎
	加工部耐食性 注4)		◎	◎	◎	◎	×

16

第 1 表 (そ の 2)

			比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	現行熱硬化型プレコート材 (プライマー)		
ブ ラ イ マ ー 用 樹 脂 組 成	(A)	エポキシ基 ヒドロキシル基 含有化合物	グリセリン・ ジグリシジル・ エーテル	グリセリン・ ジグリシジル・ エーテル	—	グリセリン・ ジグリシジル・ エーテル	グリセリン・ ジグリシジル・ エーテル	ボ リ エ ス テ ル 系	エ ポ キ シ 変 性 ボ リ エ ス テ ル 系	エ ポ キ シ 系
		ジイソシア ネート	トリレンジイソ シアネート	トリレンジイソ シアネート	—	トリレンジイソ シアネート	トリレンジイソ シアネート			
		NCO/OH 当量比 注1)	2.0	2.0	—	2.0	2.0			
		高分子量エポキシ 樹脂の平均 分子量	エビコート1010 5500	エビコート1010 5500	エビコート1010 5500	エビコート1010 5500	エビコート1010 5500			
		NCO/OH 当量比 注2)	0.05	0.8	—	0.4	0.4			
	(B)	架橋剤	メラミン樹脂 (サイメル 303)	メラミン樹脂 (サイメル 303)	メラミン樹脂 (サイメル 303)	メラミン樹脂 (サイメル 303)	メラミン樹脂 (サイメル 303)			
		配合量 (樹脂 (A) 100 部に対 し)	30	30	30	2	70			
カップリング剤名			トーレ シリコ ンSH-6020	トーレ シリコ ンSH-6020	トーレ シリコ ンSH-6020	トーレ シリコ ンSH-6020	トーレ シリコ ンSH-6020			
性 能 評 価	加工性 注3)		○	△	×	×	×	◎	○	×
	加工部耐食性 注4)		△	◎	○	○	△	×	△	○

17

注1) エポキシ基、ヒドロキシル基含有化合物の
水酸基とジイソシアネート化合物のイソシ
アネート基の当量比

注2) クレタン結合含有化合物のイソシアネート
基と高分子量エポキシ樹脂の水酸基の当量
比

注3) OT折曲げ (180° クラック発生の有無
(10倍ルーペで確認))

- ◎ 全くクラックなし
- ごくわずかのクラック有
- △ 若干クラック有
- × かなり多くのクラック有

注4) 2T折曲げ後塩水噴霧試験200時間後加
工部をセロテープ剥離し、剥離の程度で評
価

- ◎ 全く剥離せず
- ごくわずかの剥離
- △ 若干の剥離
- × 全面剥離

< 発明の効果 >

本発明は、前処理としてアミノ系および/または
メルカプト系シランカップリング剤を塗布し、
その上に、エポキシ基とヒドロキシル基を有する
化合物と、ジイソシアネート化合物とから得られ
る末端にイソシアネート基を含有するウレタン結
合含有化合物にヒドロキシル基を含有する高分子
量エポキシ樹脂を反応せしめたウレタン変性エポ
キシ樹脂と架橋剤から構成される特定プライマー
を塗布してなる鋼板で、加工性、加工部耐食性の
バランスのとれたプレコート鋼板である。

本発明のプレコート鋼板は、家電用途へきわめ
て有効に適用できる。

特許出願人 川崎製鉄株式会社
代理人 弁理士 渡辺 望 悠
同 弁理士 石井 陽 一

